

Abstract of Patent Publication (unexamined) No. 2002-53788

Publication of unexamined Japanese application number: 2002-53788

Date of publication of application: 19.2.2002(February 19, 2002)

Application number: 2000-241392

Date of filing: 9.8.2000(August 9, 2000)

Title of the invention: Ink composition for water-based ballpoint pen

Applicant: MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.

Inventor: HIDEYUKI IKOMA

Abstract:

PROBLEMS TO BE SOLVED: To provide an ink composition for a water-based ballpoint pen which simultaneously fulfills all of no change in an ink composition even in long-term storage, good resistance to strike through, and excellent airing property of drawn lines.

MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS: The ink composition for a water-based ballpoint pen comprises at least water and a colorant, and also one agent for improving drying characteristics of drawn lines selected from random copolymers represented by the formula: $R \cdot O \cdot (C_2H_4O)_m(C_3H_5O)_n \cdot H$ (wherein R indicates alkyl group, each of m and n indicates the numbers of 1 to 40 separately) with its content of 0.05 to 5% by weight relative to the total amount of the composition and has a surface tensile force of 16 to 45 mN/m. Further, the invention provides the water-based ballpoint pen which contains the said ink composition.

This is English translation of ABSTRACT OF JAPANESE PATENT PUBLICATION (unexamined) No. 2002-53788 translated by Yukiko Naka.

DATE: September 12, 2005

FAÇADE ESAKA BLDG. 23-43, ESAKACHO 1CHOME, SUITA, OSAKA, JAPAN



Yukiko Naka

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53788

(P2002-53788A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 D 11/18

識別記号

F I

C 0 9 D 11/18

テーマコード(参考)

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-241392(P2000-241392)

(22) 出願日 平成12年8月9日 (2000.8.9)

(71) 出願人 000005957

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(72) 発明者 生駒 英行

神奈川県横浜市神奈川区入江二丁目5番12号
三菱鉛筆株式会社横浜研究開発センター内

(74) 代理人 100112335

弁理士 藤本 英介 (外2名)

Fターム(参考) 4J039 AD03 AD09 AD10 AD14 BA04

BA06 BA13 BA35 BC10 BC11

BC13 BC25 BC41 BC42 BC49

BC60 BC81 BE01 BE03 BE04

BE05 CA03 CA06 EA10 GA27

(54) 【発明の名称】 水性ボールペン用インキ組成物

(57) 【要約】

【課題】 長期保管においてもインキ組成が変化することなく、耐裏抜け性が良好で、かつ、優れた描線乾燥性の全てを同時に満足させる水性ボールペン用インキを提供すること。

【解決手段】 少なくとも、水と、着色剤とを含有する水性ボールペン用インキ組成物において、下記一般式

(I)

$R-O-(C_2H_4O)_m(C_3H_6O)_n-H \cdots (I)$

(式中、Rはアルキル基を示し、mおよびnはそれぞれ独立して1~40の数を示す)で表されるランダムコポリマーから選択される少なくとも1種の描線乾燥性向上剤を組成物全量に対し0.05~5重量%含有し、表面張力が16~45mN/mであることを特徴とする水性ボールペン用インキ組成物およびこれを内蔵する水性ボールペン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、水と、着色剤とを含有する水性ボールペン用インキ組成物において、下記一般式 (I)



(式中、Rはアルキル基を示し、mおよびnはそれぞれ独立して1～40の数を示す)で表されるランダムコポリマーから選択される少なくとも1種の描線乾燥性向上剤を組成物全量に対し0.05～5重量%含有し、表面張力が16～45mN/mであることを特徴とする水性

ボールペン用インキ組成物。
【請求項2】 粘度が1～10mPa・s(25℃)、表面張力が25～45mN/m(25℃)であることを特徴とする請求項1記載の水性ボールペン用インキ組成物。

【請求項3】 せん断速度3.84s⁻¹における粘度が、100～4000mPa・s(25℃)、表面張力が16～38mN/mであり、擬塑性を有することを特徴とする請求項1記載の水性ボールペン用インキ組成物。

【請求項4】 着色剤としての顔料の配合量が、組成物全量に対し0.05～30重量%であり、さらに組成物全量に対し5.0～40.0重量%の水溶性有機溶剤を含有し、かつ、pHが7.0～10.0であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかの項に記載の水性ボールペン用インキ組成物。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかの項に記載の水性ボールペン用インキ組成物を内蔵し、かつ、ボール径が0.7を越え1.5mm以下のボールチップを備え、単位面積あたりのインキ流出量が4.5×10⁻³～

10.0×10⁻³mg/mm²である水性ボールペン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、描線乾燥性が改良された水性ボールペン用インキ組成物およびそれを利用した水性ボールペンに関するものである。

【0002】

【従来の技術】水性ボールペンの描線乾燥性は、インキの紙への浸透性、インキの蒸発乾燥速度および単位面積あたりのインキ流出量に大きく依存している。特に単位面積あたりのインキ流出量によって、付与させる描線乾燥性のレベルは異なり、今まで一般的に使用されてきた水性ボールペンにおける筆記時のインキ流出量(4.5×10⁻³mg/mm²未満)であれば、紙への浸透性やインキ蒸発乾燥速度について特に向上を図ることなく、従来あるインキにおいても必要な描線乾燥性を維持する事が出来た。しかし、水性ボールペンにおいて太い描線を得るためにボール径をφ0.7mmより大きくしたり、濃厚な描線を得ようとする場合には、多くの場合、筆記時のインキ流出量が4.5×10⁻³～10.0×1

0⁻³mg/mm²となり、紙への浸透性、あるいはインキ乾燥速度のどちらかを向上させなければ、実用に耐える程度の描線乾燥性を得ることが出来なかった。

【0003】しかし、水性ボールペンの場合、インキ蒸発乾燥速度を向上させることは、ペン先からのドライアップ等によるペン先でのインキの目詰まりと直結する問題であり、安易にインキ乾燥速度を向上させることは現実的ではない。また目詰まり対策としてボールペンチップにおけるボール周辺のクリアランスを大きく設定することも考えられるが、この方法では、直流、吹き出し等の新たな問題が発生する場合があります、特に粘度の低い(1～10mPa・s)インキを用いる水性ボールペンにおいてその傾向が顕著であった。

【0004】従って、十分な描線乾燥性を得るための取り組みとしては、一般にインキの紙への浸透性を向上させる方法が採用されてきた。従来、水性インキの紙への浸透性を向上させる手段として、インキ中に多量の界面活性剤を添加し、インキの表面張力を下げる方法が取られてきたが、この場合には、紙等の被筆記面の種類によっては浸みが多量に発生したり、インキが紙面の裏まで浸透してしまう(以下、「裏抜け性」と称す)現象が発生してしまう事が多い。また、インキのボールペンチップに対する表面張力も大きく低下し、ペン体の長期保管時における環境変化に伴う品質等(直流・吹き出し性等)に問題が生じていた。

【0005】また、上記の問題を解決する方法としてシクロヘキサノール等の比較的 surface tension の高いアルコール系溶剤をインキに配合することも考えられるが、この場合、配合されたインキがアルコール系溶剤特有の異臭を放ち、水性ボールペンの商品価値を下げたり、水への溶解性が小さいため、長期保管中やペン先解放時にペン先より水分が蒸発した際に、インキ中の他の成分の溶解性を悪化させる恐れがあった。

【0006】

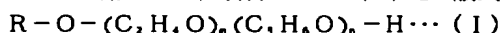
【発明が解決しようとする課題】本発明は、長期保管においてもインキ組成が変化することなく、耐裏抜け性が良好で、かつ、優れた描線乾燥性の全てを同時に満足させる水性ボールペン用インキを提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記実情に鑑み鋭意研究を行った結果、インキ組成物に特定の化合物からなる描線乾燥性向上剤を特定量配合することにより、前記目的を達成できることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成した。

【0008】すなわち本発明は、以下の(1)～(5)に存する。

(1) 少なくとも、水と、着色剤とを含有する水性ボールペン用インキ組成物において、下記一般式(I)



(式中、Rはアルキル基を示し、mおよびnはそれぞれ

独立して1~40の数を示す)で表されるランダムコポリマーから選択される少なくとも1種の描線乾燥性向上剤を組成物全量に対し0.05~5重量%含有し、表面張力が16~45mN/mであることを特徴とする水性ボールペン用インキ組成物。

(2) 粘度が1~10mPa・s(25℃)、表面張力が25~45mN/m(25℃)であることを特徴とする上記(1)に記載の水性ボールペン用インキ組成物。

(3) せん断速度3.84s⁻¹における粘度が、100~4000mPa・s(25℃)、表面張力が16~38mN/mであり、擬塑性を有することを特徴とする上記(1)に記載の水性ボールペン用インキ組成物。

(4) 着色剤としての顔料の配合量が、組成物全量に対し0.05~30重量%であり、さらに組成物全量に対し5.0~40.0重量%の水溶性有機溶剤を含有し、かつ、pHが7.0~10.0であることを特徴とする上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の水性ボールペン用インキ組成物。

(5) 上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の水性ボールペン用インキ組成物を内蔵し、かつ、ボール径が0.7を越え1.5mm以下のボールチップを備え、単位面積あたりのインキ流出量が4.5×10⁻³~10.0×10⁻³mg/mm²である水性ボールペン。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の水性ボールペン用インキ組成物において、描線乾燥性向上剤として用いる一般式(I)、



(式中、Rはアルキル基を示し、mおよびnはそれぞれ独立して1~40の数を示す)で表されるランダムコポリマー(以下、「化合物(I)」と表記する)は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとが任意の配列で重合した構造を持つポリオキシアルキレンアルキルエーテルである。化合物(I)中、Rで表されるアルキル基としては、例えば炭素数2~8、望ましくは2~4のものを挙げることができ、これらの中でも特にブチル基がインキの分散系を崩さない程度の配合量で表面張力の著しい低下を招くことなく、インキの紙への浸透性を向上できる。また、mおよびnで表されるエチレンオキシド、プロピレンオキシドの付加モル数としては、それぞれ独立して1~40であり、好ましくは1~20、更に好ましくは1~5である。mまたはnのモル数が40を超えるとインキ粘度が上昇する傾向があり、特に酸化プロピレンの付加モル数が40を越えると、顔料凝集を引き起こし、筆記不能となる場合がある。

【0010】本発明では化合物(I)として、市販品を好適に利用することができ、その例としては、ユニールブ50MB-2、同50MB-5、同50MB-11、同50MB-26、同50MB-72、同50MB-1

68(以上、日本油脂製)等を挙げることができる。

【0011】本発明インキ組成物における上記描線乾燥性向上剤の配合量は、組成物全量に対し0.05~5重量%とすることができ、好ましくは0.1~3重量%、さらに好ましくは0.5~2重量%である。配合量が0.05重量%未満では本発明の目的である充分な描線乾燥性が得られず、逆に5重量%を超えると耐裏抜け性やインキの表面張力が低下する等の問題を生じたり、また、着色剤である顔料がフタロシアニン系やナフトール系の場合には、理由は明らかではないが、インキ中において凝集を生じ筆記不能となることがある。

【0012】本発明のインキ組成物における水の配合量は特に限定されないが、組成物全量に対して40~90重量%とすることが望ましい。配合量が40重量%未満では、相対的に溶剤や着色剤が多くなるためインキが揮発しにくくなり、紙に書いた時、インキが乾きにくくなってしまうことがあり、逆に90重量%を超えるとインキが揮発し易くなり、ペン先が乾燥して筆記不良となることがある。

【0013】本発明のインキ組成物に用いられる着色剤としては、顔料又は水溶性染料を挙げることができる。顔料の種類については特に制限はなく、従来水性インキ組成物に慣用されている無機系または有機系顔料の中から任意のものを使用することができる。無機系顔料としては、例えば酸化チタン、カーボンブラック、金属粉などが挙げられる。また、有機系顔料としては、例えばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ベリレン及びベリノン顔料、アントラキノ顔料、キナクリドン顔料、染料レーキ、ニトロ顔料、ニトロソ顔料などが挙げられる。具体的には、フタロシアニンブルー(C. I. 74160)、フタロシアニングリーン(C. I. 74260)、ハンザイエロー3G(C. I. 11670)、ジスアゾエローGR(C. I. 21100)、ナフトールレッド(C. I. 12390)、パーマネントレッド4R(C. I. 12335)、プリリアントカーミン6B(C. I. 15850)、キナクリドンレッド(C. I. 46500)などが例示される。

【0014】水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料のいずれも用いることができる。直接染料の例としては、C. I. ダイレクトブラック17、同19、同22、同32、同38、同51、同71、C. I. ダイレクトエロー4、同26、同44、同50、C. I. ダイレクトレッド1、同4、同23、同31、同37、同39、同75、同80、同81、同83、同225、同226、同227、C. I. ダイレクトブルー1、同15、同71、同86、同106、同119等が挙げられる。

【0015】酸性染料の例としては、C. I. アシッドブラック1、同2、同24、同26、同31、同52、

同107、同109、同110、同119、同154、
C. I. アシッドエロー7、同17、同19、同23、
同25、同29、同38、同42、同49、同61、同
72、同78、同110、同141、同127、同13
5、同142、C. I. アシッドレッド8、同9、同1
4、同18、同26、同27、同35、同37、同5
1、同52、同57、同82、同87、同92、同9
4、同111、同129、同131、同138、同18
6、同249、同254、同265、同276、C.
I. アシッドバイオレット15、同17、C. I. アシ
ッドブルー1、同7、同9、同15、同22、同23、
同25、同40、同41、同43、同62、同78、同
83、同90、同93、同103、同112、同11
3、同158、C. I. アシッドグリーン3、同9、同
16、同25、同27等が挙げられる。

【0016】食用染料は、その大部分が直接染料又は酸
性染料に含まれるが、これらに含まれないものの例とし
ては、例えば、C. I. フードエロー3等が挙げられ、
このような染料も本願の着色剤として用いることができ
る。

【0017】塩基性染料の例としては、C. I. ベーシ
ックエロー1、同2、同21、C. I. ベーシックオレ
ンジ2、同14、同32、C. I. ベーシックレッド
1、同2、同9、同14、C. I. ベーシックバイオレ
ット1、同3、同7、C. I. ベーシックグリーン4、
C. I. ベーシックブラウン12、C. I. ベーシック
ブラック2、同8等が挙げられる。

【0018】着色剤は、それぞれ単独で用いてもよい
し、2種類以上を組み合わせ用いてもよく、その配合
量は組成物全量に対し、通常0.05～30重量%とす
ることができ、好ましくは1～15重量%の範囲であ
る。着色剤の配合量が30重量%を超えると、長期に保
存した場合に顔料が凝集してしまったり、染料が析出し
たりしてペン先につまり、筆記不良をおこすことがあ
る。一方、配合量が0.05重量%未満では、着色が弱
くなり、紙に書いた時の色相を認識できなくなってしまう
ことがある。また、本発明インキ組成物において、特
に着色剤として顔料を用いる場合には、顔料の配合量を
組成物全量に対して0.05～30重量%とし、ペン先
の乾燥を防ぐための保湿剤として水溶性有機溶剤を5～
40重量%配合し、インキのpHを7～10に調整する
ことが好ましい。

【0019】本発明のインキ組成物には、必要に応じ、
保湿剤として水溶性有機溶剤を配合することができる。
水溶性有機溶剤の例としては、エチレングリコール、ジ
エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリ
ンなどの水溶性多価アルコール類、エチレングリコール
モノエチルエーテルアセテートのようなグリコールエー
テルエステル類などが挙げられる。水溶性有機溶剤を使
用する場合の配合量は、5～40重量%とすることが好

ましい。配合量が5重量%未満では、ペン先の乾燥を防
ぐという配合の目的が十分に達せられない場合があり、
40重量%を超えると描線が乾き難くなる場合がある。

【0020】本発明のインキ組成物には、必要に応じて
分散剤を配合することができ、特に着色剤として顔料を
用いた場合には、分散剤を使用することが好ましい。分
散剤は、顔料粒子表面に吸着して水中に顔料等を分散さ
せる作用を有するものであり、概ね以下に例示するよう
なノニオン系またはアニオン系の界面活性剤や、水溶性
高分子等を用いることができる。

【0021】ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキ
シアルキレン高級脂肪酸エステル、多価アルコールの高
級脂肪酸エステル及びその誘導体、糖の高級脂肪酸エス
テルなどが例示される。より具体的には、例えば、グリ
セリンの脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステ
ル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ペンタエリ
スリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビ
タン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂
肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エ
ステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリ
オキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン
フィトステロール、ポリオキシエチレンポリオキシプロ
ピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキル
フェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリ
オキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリン
アルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリ
オキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアル
キルフェニルホルムアルデヒド縮合物などを挙げること
ができる。

【0022】アニオン系界面活性剤としては、高級脂肪
酸アミドのアルキル化スルホン酸塩、アルキルアリル
スルホン酸塩などが例示され、より具体的には、例え
ば、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエー
テル硫酸塩、N-アシルアミノ酸塩、N-アシルメチル
タウリン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸
塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエ
ーテルリン酸塩などを挙げるができる。

【0023】分散剤として用いられる水溶性高分子は、
バインダーとしての働きを有し、顔料インキにおける顔
料の分散安定性を向上させるという性質から本発明にお
いて好ましく用いられるものであり、ポリアクリル酸、
アクリル酸共重合体、マレイン酸樹脂等が例示される。
より具体的には、例えばアクリル樹脂、スチレンアクリ
ル酸樹脂、スチレンマレイン酸樹脂等の樹脂を塩の形に
して水溶性にしたものなどを挙げることができ、上記の
塩を形成するアルカリ金属としては、例えばナトリウ
ム、カリウム等が挙げられ、アミンとしては、例えばモ
ノー、ジ-又はトリ-メチルアミン等の脂肪族第1ない
し第3級アミン、モノ-、ジ-又はトリ-プロパノール
アミン、メチルエタノールアミン、メチルプロパノール

アミン、ジメチルエタノールアミン等のアルコールアミン、その他アンモニア、モルホリン、N-メチルホリン等を挙げることができる。

【0024】分散剤を使用する場合の配合量は、組成物全量に対し0.1～10重量%とすることが好ましい。

【0025】本発明インキ組成物の表面張力は、約16～約45mN/m（測定温度：25℃、測定器：協和界面科学製表面張力測定器）の範囲で適宜設定することが好ましい。例えば、本発明インキ組成物を粘度が1～10mPa・s（25℃）程度の低粘度インキとして後記する直留直液方式のボールペンに使用する場合には、ペン体の品質を維持するために、インキの表面張力は約35～約45mN/mに調整されることが好ましく、より好ましくは約37～約42mN/m、望ましくは約38～約40mN/mであり、また、同様の粘度で後記する中綿方式のボールペンに使用する場合には、ペン体の品質を維持するために、インキの表面張力は約25～約40mN/mに調整されることが好ましく、より好ましくは約27～約38mN/m、望ましくは約30～約36mN/mである。以上の各方式のボールペンにおいて、インキの表面張力がそれぞれ上記の好ましい範囲を下回ると、描線が滲みややすくなったり、ペン体品質に悪影響（直流・吹き出し等）を生じることがあり、それぞれ上記の好ましい範囲を越えるとペンの書き味や流量安定性が低下することがある。一方、本発明インキ組成物に擬塑性を付加させ、粘度が100～4000mPa・s

（25℃）程度の中粘度インキとする場合には、表面張力を約16～約38mN/mの範囲となるように調整することが好ましく、より好ましくは約17～約35mN/m、望ましくは約20～約33mN/mである。表面張力が16mN/m未満では、直流現象を起こしやすく、また、含量の凝集や沈降を起こしやすくなってしまふ。一方、38mN/mを超えると、ポテ現象や、線割れ現象などを起こしやすく、更に、保存環境や筆記状態によって、インキの流出量が不安定になり、描線の濃度や幅にバラツキを生じやすくなってしまふことがある。組成物の表面張力は、界面活性剤、乾燥性向上剤等の配合量により調整することが可能である。しかし、書き味を十分なレベルに維持するために界面活性剤を添加すると、表面張力が著しく低下する。このようなインキに対して、描線乾燥性を向上させるためには、本発明で使用する前記化合物（1）のように、あまり表面張力を下げることがなく、同時に描線乾燥性を向上させ得る添加物を用いることが、非常に重要な手段となる。

【0026】また、本発明インキ組成物の粘度は、1～4000mPa・s（測定温度：25℃、測定器：東京計器製ELD型粘度計）程度の範囲から選択でき、後記するように、使用するボールペンの方式により適宜最適な粘度範囲を設定することができる。例えば、本発明のインキ組成物は、粘度が1～10mPa・s（測定温

度：25℃、測定器：東京計器製ELD型粘度計）程度の低粘度インキとすることができる。また、本発明のインキ組成物に擬塑性を付加させる場合のインキ粘度としては、せん断速度3.84s⁻¹におけるインキ粘度を100～4000mPa・s（測定温度：25℃、測定器：東京計器製EMD型粘度計）程度に調整することが好ましく、より好ましくは200～2000mPa・s、望ましくは300～1000mPa・sである。この場合、インキの粘度が100mPa・sより低いと、ペン先からインキがばた落ちしてしまうことがある。また、二酸化チタンなどの比重の大きい着色剤を用いた際には、着色剤の沈降防止のために粘度を高め調整する必要があるが、その場合でもインキの粘度が4000mPa・sを超えると、インキ追従不良による筆記性の低下を引き起こす恐れがあるため、上限は4000mPa・s程度にすることが好ましい。本発明インキ組成物の粘度は、例えば、水溶性有機溶剤、樹脂エマルジョン、増粘剤などの配合量により調整できる。

【0027】本発明インキ組成物においては、金属ボールペンチップの防錆とともに、顔料を分散させるために用いる分散剤の凝集を防ぐ目的で、インキ組成物のpHを7～10程度に調整することが好ましい（測定温度：25℃、測定器：ホリバ製pHメータ）。特に分散剤としてアルカリ溶解型の分散剤を用いる場合には、pHを上記範囲に調整することにより、その効果を十分に発揮することができる。

【0028】以上の成分の他、本発明の組成物には、必要に応じて、例えば、潤滑剤、防腐剤、pH調節剤、増粘剤、腐食抑制剤、樹脂エマルジョン等の成分を配合することができる。

【0029】潤滑剤としては、例えば、リノール酸カリウム、リシノール酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウムなどの脂肪酸塩の他、分散剤として挙げた前記界面活性剤を挙げることができる。

【0030】防腐剤としては、例えば、フェノール、イソプロピルメチルフェノール、ペンタクロロフェノールナトリウム、安息香酸、安息香酸ナトリウム、デヒドロ酢酸、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム塩、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、5-クロル-2-メチル-4-イソチゾリン-3-オン、2,4-チアゾリンベンズイミダゾール、パラオキシ安息香酸エステルなどを挙げることができる。

【0031】pH調節剤としては、アミンまたは塩基、例えばアミノメチルプロパノール、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の無機アルカリ剤、アンモニアなどを挙げることができる。

【0032】増粘剤は、有機系増粘剤と無機系増粘剤と

に大別されるが、有機系増粘剤としては、例えばアクリル系合成高分子、天然ガム、セルロース、多糖類等が使用できる。より具体的には、例えばアラビアガム、トラガカントガム、グアーガム、ローカストビーンガム、アルギン酸、カラギーナン、ゼラチン、カゼイン、キサンタンガム、デキストラン、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプングリコール酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレンオキシド、酢酸ビニルとポリビニルピロリドンの共重合体、架橋型アクリル酸重合体、スチレンアクリル酸共重合体の塩などが挙げられる。また、無機系増粘剤としては、例えばスメクタイト、ベントナイト、ケイソウ土等の粘土類、二酸化珪素等の微少粒子等が挙げられる。なお、これら増粘剤の配合量は、インキの粘度値により適宜増減されるものである。

【0033】腐食抑制剤としては、例えば、トリルトリアゾール、ベンゾトリアゾール及びその誘導体、リン酸オクチル、チオリン酸ジオクチル等の脂肪酸リン誘導体、イミダゾール、ベンゾイミダゾールおよびその誘導体、2-メルカプトベンゾチアゾール、オクチルメタンスルホン酸、ジシクロヘキシルアンモニウム・ナイトライト、ジイソプロピルアンモニウム・ナイトライト、ブロパルギルアルコール、ジアルキルチオ尿素などが挙げられる。

【0034】樹脂エマルジョンは、主として粘度調整剤として、またはその不透明感から視認性向上剤としての働きを期待して配合されるものであり、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリカーボネイト、ポリメチルメタクリレート、ベンゾグアナミン樹脂、スチレン・アクリロニトリル共重合体、変性アクリルメチルメタクリレート・スチレン共重合体、アクリル酸アルキルエステル共重合物、アクリロニトリル・アクリル酸アルキルエステル共重合物、スチレン・アクリル酸アルキルエステル共重合物、スチレン・メタクリル酸アルキルエステル・アクリル酸アルキルエステル共重合物、スチレン・アクリロニトリル・アクリル酸アルキルエステル共重合物、スチレン・アクリロニトリル・メタクリル酸アルキルエステル・アクリル酸アルキルエステル共重合物、メタクリル酸アルキルエステル・アクリル酸アルキルエステル共重合物、アクリル酸・メタクリル酸・アクリル酸アルキルエステル共重合物、塩化ビニリデン・アクリル酸アルキルエステル共重合物などが挙げられる。

【0035】本発明のインキ組成物は、常法に従い、上記成分を攪拌、混合等することにより製造できる。

【0036】本発明のボールペンとしては、例えば、上

記インキ組成物を内蔵するインキ収容管と、ステンレス、真鍮、洋白、樹脂等の材質のチップホルダーと、超硬合金、ジルコニア、炭化珪素等の材質のボールを有するペン先とを具備する構成を採用することができる。

【0037】本発明の水性インキ組成物は、インキ粘度が $1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度のものは中綿方式のボールペンや、ボールペン内にインキを直接貯蔵する直液方式のボールペンなどに好適に使用される。また、せん断速度 3.84 s^{-1} におけるインキ粘度が $100 \sim 4000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度のものは、主に貯留直液方式のボールペンに好適に使用される。ここで、中綿方式のボールペンとは、前記本発明のインキを吸蔵させた中綿を収容した軸筒、その中綿に接続される繊維束等からなる中継芯、ボールとチップホルダーからなるペン先などから構成されるボールペンである。また、直液方式のボールペンには2種類あり、直留直液方式は、インキを直接貯溜するインキタンク、インキタンク内の空気が温度上昇などによって膨張した場合にインキタンクから押し出されるインキをペン先や空気孔からポタ落ちさせないために一時的に保留するインキ保留部材（コレクター）と、ボール、チップホルダーからなるペン先等から構成されるボールペンであり、貯留直液方式は、インキを直接貯溜するチューブと、ボール、チップホルダーからなるペン先などから構成されるボールペンである。

【0038】上記直液方式のボールペンのうち、貯留直液方式のボールペンにおいては、インキを一時的に保留する保留部材（緩衝部）を持たないため、いきおいインキの流出量が多くなる傾向にあるが、この場合、ボールとチップのクリアランスを適宜設定することによりインキの流出量を抑制するか、あるいは、インキに擬塑性剤等を添加することによりインキに剪断減粘性をもたせ、流出量の設定をすることができる。

【0039】また、本発明のインキ組成物は、単位面積あたりのインキ流出量が $4.5 \times 10^{-3} \sim 10.0 \times 10^{-3} \text{ mg/mm}^2$ で、ボール径が 0.7 を越え 1.5 mm （特に $1.0 \sim 1.5 \text{ mm}$ ）以下のボールチップを備えた水性ボールペンに、粘度が $1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （測定温度： 25°C 、測定器：東京計器製ELD型粘度計）となるように調整して適用した場合、特に優れた効果を発揮する。すなわち、上記のような粘度範囲のインキを使用するボールペンとしては、前記の中綿式水性ボールペンや直留直液方式の水性ボールペンなどが挙げられるが、このようなタイプのボールペンは、太い描線を得ることを目的とした場合、その手段としてボール径が 0.7 を越え 1.5 mm 以下のボールチップを用い、単位面積あたりのインキ流出量を $4.5 \times 10^{-3} \sim 10.0 \times 10^{-3} \text{ mg/mm}^2$ に設定する必要がある。このように設定されたボールペンに本発明のインキを適用することで、描線の優れた乾燥性や、インキ流量からの潤滑性からくる滑らかな筆記感などの特性がより効果的に引き出

される。なお、本発明のインキ組成物は、上記以外の水性ボールペンにも適用可能であることは言うまでもない。

【0040】

【作用】本発明の水溶性インキ組成物において描線乾燥性が向上する作用機構は未だ明らかではないが、本発明に使用する一般式(Ⅰ)の化合物は、他の水溶性有機溶剤に比べて紙に対する濡れ性が優れており、この性質が描線乾燥性の向上に寄与しているものと推測される。一般式(Ⅰ)の化合物を特定の比率でインキに配合した場合に描線乾燥性向上作用を持つことは、本発明において初*

* めて見出された知見である。

【0041】

【実施例】次に、実施例等によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら制約されるものではない。

実施例1

下記の配合で黒色水性ボールペン用顔料インキを調製した。各成分を攪拌機にて3時間攪拌・混合した後、サンドミルにて5時間分散し、更に粗大粒子を遠心分離器により除去することにより得た。

<成分>

顔料：カーボンブラック

(三菱化成製：カーボンブラックMA100)

溶媒：グリセリン

溶媒：プロピレングリコール

溶媒：ジエチレングリコール

分散剤：スチレンアクリル酸樹脂アンモニウム塩

潤滑剤：ノニオン性界面活性剤

(花王製：スコアロール700)

pH調整剤：アミノメチルプロパノール

防腐剤：1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン

(ゼネカ製：Proxel BDN)

防錆剤：ベンゾトリアゾール

描線乾燥向上剤：化合物(Ⅰ)

(式中、R=ブチル基、m=1.6、n=1.2；

日本油脂製：ユニループ50MB-2)

精製水：

<配合量：重量%>

8.0

5.0

6.0

6.0

3.0

0.1

0.2

0.1

0.1

1.0

残部

【0042】比較例1

化合物(Ⅰ)を除く以外は、実施例1と同様にして調製した。

【0043】比較例2

化合物(Ⅰ)の添加量を10.0重量%に増量した以外※

※は、実施例1と同様にして調製した。

【0044】実施例2

下記の配合に従い、実施例1と同様の方法で青色水性ボールペン用顔料インキを調製した。

<成分>

顔料：フタロシアニンブルー

(大日精化製：Chromofine Blue 4965)

溶媒：グリセリン

溶媒：プロピレングリコール

溶媒：ジエチレングリコール

分散剤：スチレンアクリル酸樹脂アンモニウム塩

潤滑剤：ノニオン性界面活性剤

(花王製：スコアロール700)

pH調整剤：アミノメチルプロパノール

防腐剤：1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン

(ゼネカ製：Proxel BDN)

防錆剤：ベンゾトリアゾール

描線乾燥向上剤：化合物(Ⅰ)

(式中、R=ブチル基、m=5.0、n=3.8；

日本油脂製：ユニループ50MB-5)

精製水：

<配合量：重量%>

8.0

8.0

1.0

8.0

3.0

0.1

0.2

0.1

0.1

1.0

残部

【0045】比較例3

化合物(I)を除いた以外は実施例2と同様にして調製した。

【0046】比較例4 化合物(I)の添加量を10.0重量%に増量した以外は、実施例2と同様に *

*して調製した。

【0047】実施例3

下記の配合に従い、実施例1と同様の方法により赤色水性ボールペン用顔料インキを調製した。

<成分>

顔料：ナフトールレッド

(住友化学製：スミトーンスカーレットA-5748)

溶媒：グリセリン

溶媒：プロピレングリコール

溶媒：ジエチレングリコール

分散剤：スチレンアクリル酸樹脂アンモニウム塩

潤滑剤：ノニオン性界面活性剤

(花王製：スコアロール700)

pH調整剤：アミノメチルプロパノール

防腐剤：1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン

(ゼネカ製：Proxel BDN)

防錆剤：ベンゾトリアゾール

描線乾燥向上剤：化合物(I)

(式中、R=ブチル基、m=9、n=10；

日本油脂製：ユニループ50MB-11)

精製水：

<配合量：重量%>

8.0

5.0

3.0

8.0

3.0

0.3

0.2

0.1

0.1

0.7

残部

【0048】比較例5

化合物(I)を除いた以外は、実施例3と同様にして調製した。

【0049】比較例6

化合物(I)の添加量を10.0重量%に増量した以外※

※は、実施例3と同様にして調製した。

【0050】実施例4

下記の各成分を室温で3~4時間攪拌した後に濾過し、赤色水性ボールペン染料インキを調製した。

<成分>

染料：エオシン(C.I.アシッドレッド87)

溶媒：グリセリン

潤滑剤：ノニオン性界面活性剤

(花王製：スコアロール900)

pH調整剤：アミノメチルプロパノール

防腐剤：1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン

(ゼネカ製：Proxel BDN)

防錆剤：ベンゾトリアゾール

視認性向上剤：ポリスチレンエマルジョン

(昭和高分子製：C-10)

描線乾燥向上剤：化合物(I)

(式中、R=ブチル基、m=17、n=17；

日本油脂製：ユニループ50MB-26)

精製水：

<配合量：重量%>

8.0

20.0

0.1

0.2

0.1

0.1

15.0

0.7

残部

【0051】比較例7

化合物(I)を除いた他は、実施例4と同様にして調製した。

【0052】比較例8

化合物(I)の添加量を10.0重量%に増量した以外★

★は、実施例4と同様にして調製した。

【0053】実施例5

下記の配合に従い、実施例1と同様の方法で青色水性ボールペン用顔料インキを調製した。

<成分>

顔料：フタロシアニンブルー

(大日精化製：Chromofine Blue 4965)

<配合量：重量%>

8.0

15	16
溶媒：エチレングリコール	20.0
分散剤：スチレンアクリル酸樹脂アンモニウム塩	3.0
潤滑剤：ノニオン性界面活性剤	0.7
(花王製：スコアロール700)	
pH調整剤：アミノメチルプロパノール	0.3
増粘剤：アクリル系合成高分子	0.4
防錆剤：ベンゾトリアゾール	0.2
描線乾燥向上剤：化合物(1)	1.0

(式中、R = ブチル基、m = 30、n = 30；

日本油脂製：ユニループ50MB-72)

精製水：

残部

【0054】比較例9

化合物(1)を除く以外は、実施例5と同様にして調製した。

【0055】比較例10

化合物(1)の添加量を10.0重量%に増量した以外*

<成分>

顔料：ニューコクシン(ダイワ化成製)

溶媒：グリセリン

潤滑剤：ノニオン性界面活性剤

(花王製：スコアロール900)

pH調整剤：アミノメチルプロパノール

防腐剤：1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン

(ゼネカ製：Proxel BDN)

防錆剤：ベンゾトリアゾール

視認性向上剤：ポリスチレンエマルジョン

(昭和高分子製：C-10)

描線乾燥向上剤：化合物(1)

(式中、R = ブチル基、m = 37、n = 38；

日本油脂製：ユニループ50MB-168)

精製水：

残部

【0057】比較例11

化合物(1)を除く以外は、実施例6と同様にして調製した。

【0058】比較例12

化合物(1)の添加量を10.0重量%に増量した以外は、実施例6と同様にして調製した。

【0059】参考例1

実施例1のインキを直留方式のインキタンクに充填し、直径φ0.7mmのボールおよびチップホルダーを用いて組み立てたペン先を装着した水性ボールペンを製造した。そのペン体を用いて、後記描線評価試験および裏抜け性試験を行った。

【0060】試験例

上記実施例、比較例および参考例で得られたインキの評価は、以下の描線乾燥性試験および描線裏抜け性試験により判定した。その結果を表1に示す。

【0061】(描線乾燥性試験) 前記実施例および比較例のインキを、以下のボールペン仕様に充填し、組立てた。

*は、実施例5と同様にして調製した。

【0056】実施例6

下記の配合に従い、実施例1と同様の方法で赤色水性ボールペン用染料インキを調製した。

<配合量：重量%>

7.0

20.0

0.1

0.2

0.1

0.1

15.0

0.5

①直留方式ボールペン(ボール径φ1.0)

実施例 1, 2, 4, 6

比較例 1, 2, 3, 4, 7, 8, 11, 12

②中綿方式ボールペン(ボール径φ1.0)

実施例 3

比較例 5, 6

③貯留方式ボールペン(ボール径φ1.0)

実施例 5

比較例 9, 10

④直留方式ボールペン(ボール径φ0.7)

参考例1

その後、ISO14145-1規定の用紙を試験紙として、手書き螺旋筆記7周を行い、筆記直後、筆記3秒後および5秒後に指で擦った時の紙面の汚れ具合を下記の基準にて評価した。

【0062】<判定基準>

○：紙面における描線を原因とする汚れはなし。

△：紙面における描線を原因とする汚れが若干認められ

×：描線の大部分が紙面を汚す。

*○：裏抜けなし。

【0063】（描線裏抜け性試験）前記試験を行った後、筆記面の裏側を観察し、描線が裏抜けしているかどうか下記の基準にて評価した。

△：若干の裏抜けが確認できる。

×：描線の大部分が、裏抜けしている。

【0065】

【0064】<判定基準>

* 【表1】

	インキ流出量 (mg/mm ²)	描線乾燥性試験			裏抜け 試験	インキ物性		
		直後	3秒後	5秒後		pH	粘度 (mPa·s)	表面張力 (mN/m)
実施例1	5.1×10^{-3}	△	○	○	○	8.5	3.3	40.1
実施例2	5.0×10^{-3}	△	○	○	○	8.4	3.3	40.3
実施例3	4.6×10^{-3}	△	○	○	○	8.4	3.6	35.2
実施例4	5.1×10^{-3}	△	○	○	○	9.0	3.8	41.0
実施例5	8.2×10^{-3}	△	○	○	○	8.5	750※	33.0
実施例6	5.1×10^{-3}	△	○	○	○	9.0	3.8	40.8
比較例1	5.0×10^{-3}	×	×	×	○	8.4	3.1	44.3
比較例2	5.2×10^{-3}	○	○	○	×	8.1	6.1	33.0
比較例3	5.0×10^{-3}	×	×	×	○	8.5	3.0	43.5
比較例4	顔料が凝集・筆記不能	—	—	—	—	—	—	—
比較例5	4.5×10^{-3}	×	×	×	○	8.7	3.0	39.6
比較例6	顔料が凝集・筆記不能	—	—	—	—	—	—	—
比較例7	5.0×10^{-3}	×	×	×	○	9.3	3.3	45.1
比較例8	5.2×10^{-3}	○	○	○	×	9.0	5.9	34.3
比較例9	8.1×10^{-3}	×	×	×	○	8.3	730※	43.1
比較例10	顔料が凝集・筆記不能	—	—	—	—	—	—	—
比較例11	4.9×10^{-3}	×	×	×	○	9.2	3.3	45.3
比較例12	5.3×10^{-3}	○	○	○	×	9.1	6.0	34.1
参考例1	4.3×10^{-3}	○	○	○	○	8.5	3.3	40.1

※せん断速度3.84s⁻¹におけるインキ粘度

【0066】上記の実施例および比較例の結果より明らかな如く、化合物（I）から選ばれる少なくとも1種の描線乾燥性向上剤を配合した本発明の水性ボールペン用インキは、インキの表面張力を約35～45mN/mに保つことが可能で、裏抜けすることなく描線乾燥性を向上させることが出来る。また、インキ流量が多い場合に特に効果を発揮することも確認できた。さらに、上記実施例および比較例の組成物を、上記以外の任意の組み合わせで各方式のボールペン仕様に充填して同様な実験を行った結果、すべて同じ傾向を示した。

【0067】

【発明の効果】本発明の水性インキ組成物は、描線乾燥性が早く、表面張力を高く維持できることにより、ペン先部からの直流・吹き出し性の抑制といった高い筆記レベルを保つことができるものであり、特にボール径φ0.7mmを越えるボール等を用いて 4.5×10^{-3} ～ 10.0×10^{-3} mg/mm²となるようにインキの流出量を設定した水性ボールペンにおいても耐裏抜け性を良好なものとする事ができる等、上記の全ての性能を同時に満足できる優れたインキ組成物である。